

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1931

THÈSE

N°

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

(DIPLOME D'ÉTAT)

PAR

Alexandre NAZARIAN

Né le 3 Décembre 1904 à Bakou (Russie)
Ancien Externe des Hôpitaux de Paris

LA PROTECTION
DES DENRÉES ALIMENTAIRES
MISES EN CONSERVE
PAR LE LAQUAGE DES BOITES

Président : M. TANON, Professeur

PARIS

LIBRAIRIE LOUIS ARNETTE

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1931

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1931

THÈSE

N°

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

(DIPLOME D'ÉTAT)

PAR

Alexandre NAZARIAN

Né le 3 Décembre 1904 à Bakou (Russie)

Ancien Externe des Hôpitaux de Paris

LA PROTECTION
DES DENRÉES ALIMENTAIRES
MISES EN CONSERVE
PAR LE LAQUAGE DES BOITES

Président : M. TANON, Professeur

PARIS

LIBRAIRIE LOUIS ARNETTE

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1931

I. — PROFESSEURS

	MM.
Anatomie	ROUVIERE.
Anatomie médicale-chirurgicale et chirurgie expérimentale	CUNÉO.
Physiologie	ROGER.
Physique médicale	STROHL.
Chimie générale	DESGREZ.
Bactériologie	LEMIERRE.
Parasitologie et histoire naturelle médicale.	BRUMPT.
Pathologie et thérapeutique générales	BAUDOUIN.
Pathologie médicale	CLERC.
Pathologie chirurgicale	LENORMANT.
Anatomie pathologique	ROUSSY.
Histologie	CHAMPY.
Pharmacologie et matière médicale	TIFFENEAU.
Thérapeutique	LOEPER.
Hygiène et Médecine préventive	TANON.
Médecine légale	BAITHAZARD.
Histoire de la médecine et de la chirurgie	MENETRIER
Pathologie expérimentale et comparée	RATHERY.
Hydrologie thérapeutique et climatologie.	M. VILLARET.
Clinique médicale.	CARNOT.
	BEZANÇON.
	ACHARD.
	Marcel LABBÉ
Hygiène et clinique de la première enfance.	LEREBoullet.
Clinique des maladies des enfants	NOBÉCOURT.
Clinique des maladies mentales et des maladies de l'encéphale	H. CLAUDE.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	GOUGEROT.
Clinique des maladies du système nerveux.	GUILLAIN.
Clinique des maladies infectieuses	TEISSIER.
Clinique chirurgicale.	DEL BET.
	HARTMANN.
	LEJARS.
Clinique ophtalmologique	GOSSET.
Clinique urologique	TERRIEN.
	LEGUEU.
Clinique d'accouchements	COUVELAIRE.
	BRINDEAU.
	JEANNIN.
Clinique gynécologique	J.-L. FAURE.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie.	OMBREDANNE.
Clinique thérapeutique médicale	VAQUEZ.
Clinique oto-rhino-laryngologique	SEBILEAU.
Clinique thérapeutique chirurgicale.	Pierre DUVAL.
Clinique prophylactique.	SERGENT.
Clinique de la tuberculose	Léon BERNARD.
Professeurs sans chaire	MAUCLAIRE

II. — AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM.

ALAJOUANINE Neurologie et Psychiatrie.
 AUBERTIN . . . Pathologie médicale.
 BÉNARD (Henri) . . . Pathologie médicale.
 BINET . . . Physiologie.
 BLANCHETIÈRE . . . Chimie biologique.
 BROCC . . . Pathologie chirurgicale.
 BRULÉ . . . Pathologie médicale.
 CADENAT . . . Pathologie chirurgicale.
 CATHALA . . . Pathologie médicale.
 CHABROL . . . Pathologie médicale.
 CHEVALLIER. Pathologie médicale.
 De GAUDART D'ALLAINES Pathologie chirurgicale.
 DOGNON . . . Physique.
 DONZELOT . . . Pathologie médicale.
 ECALLE . . . Obstétrique.
 FEY . . . Urologie.
 GARNIER . . . Pathologie expérimentale.
 GASTINEL . . . Bactériologie.
 GATELLIER . . . Pathologie chirurgicale.
 GIROUD . . . Histologie.
 HARVIER . . . Pathologie médicale.
 HOVELACQUE Anatomie.
 HUTINEL . . . Pathologie médicale.
 JOANNON . . . Hygiène.
 JOYEUX . . . Parasitologie.
 LABBÉ (Henri). Chimie biologique.

MM.

LAROCHE(Guy) Pathologie médicale.
 LEMAITRE. . . Oto-rhino-laryngologie.
 LEROUX . . . Anatomie pathologique.
 LEVEUF . . . Pathologie chirurgicale.
 LEVY-VALENSI. Neuro-psychiatrie.
 LIAN. . . . Pathologie médicale.
 MERCIER (Fernand). . . . Pharmacologie.
 MILLOT. . . . Histologie.
 MONDOR . . . Pathologie chirurgicale.
 MOREAU . . . Pathologie médicale.
 MOULONGUET. . . . Pathologie chirurgicale.
 MOURE . . . Pathologie chirurgicale.
 MULON . . . Histologie.
 OBERLING . . . Anatomie pathologique.
 OLIVIER . . . Anatomie.
 PIEDELIEVRE Médecine légale.
 PORTES . . . Obstétrique.
 QUENU. . . . Pathologie chirurgicale.
 RICHEL Fils . . . Physiologie.
 SÉZARY. . . . Dermatologie et syphiligraphie.
 VALLERY-RA-DOT (Pasteur). Pathologie médicale.
 VAUDESCAL . . . Obstétrique.
 VELTER . . . Ophtalmologie.
 VERNE . . . Histologie.
 VIGNES. . . . Obstétrique.

III. — AGRÉGÉS RAPPELÉS A L'EXERCICE

pour le service des examens

MM.

BUSQUET Pharmacologie.
 GUÉNIOT Obstétrique.
 LEQUEUX Obstétrique.

MM.

NEVEU-LEMAIRE Parasitologie.
 REFTERER. . . Histologie.
 ZIMMERN. . . Physique.

IV. — AGREGES CHARGES DE COURS DE CLINIQUE

à titre permanent

MM.		MM.	
ABRAMI . . .	Clinique médicale.	CHEVASSU . .	Clinique chirurgicale.
CHIRAY. . . .	Clinique médicale.	HEITZ BOYER	Clinique chirurgicale.
DEBRE	Clinique médicale.	MATHIEU. . .	Clinique chirurgicale.
DUVOIR. . . .	Clinique médicale.	MOCQUOT . .	Clinique chirurgicale.
FIESSINGER .	Clinique médicale.	PROUST . . .	Clinique chirurgicale.
LIGNEL-LAVASTINE . .	Clinique médicale.	SCHWARTZ. .	Clinique chirurgicale.
LERI	Clinique médicale.	LE LORIER . .	Clinique obstétricale.
AUVRAY . . .	Clinique chirurgicale.	LEVY-SOLAL .	Clinique obstétricale.
BASSET. . . .	Clinique chirurgicale.	METZGER. . .	Clinique obstétricale

V. — CHARGES DE COURS

MM. MAUCLAIRE, professeur sans chaire.	}	Chargé du cours de chirurgie orthopédique chez l'adulte pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes adultes.
FREY		Stomatologie.
CHAILLEY-BERT		Education physique.
LEDoux-LEBARD		Radiologie clinique.
WEIL-HALLÉ		Puériculture.

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions mises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation

A M. le Professeur TANON

Professeur d'hygiène à la Faculté de Médecine de Paris
Médecin chef des services d'hygiène de la Préfecture de Police
Conseiller technique sanitaire du Ministère de la Santé publique

*Qui nous a fait le grand honneur
d'accepter la présidence de cette
thèse.*

76887

A Monsieur MAURICE PIETTRE

Directeur des Laboratoires des Halles centrales de Paris

*Qui m'a inspiré le sujet de cette thèse,
et pour le remercier de l'accueil bien-
veillant qu'il m'a toujours réservé.*

A MES MAITRES DES HOPITAUX

Stage

- M. le Professeur ACHARD.
M. le Professeur HARTMANN.
M. le Docteur SOULIGOUX (*in memoriam*).
M. le Professeur H. ROGER.
M. le Docteur PISSAVY.

Externat

1926. — M. le Professeur DELBET.
M. le Professeur LÉON BERNARD.
1927. — M. le Professeur agrégé MATHIEU.
1928. — M. le Docteur CATHALA.
1929. — M. le Professeur agrégé CADENAT.
1930. — M. le Professeur RATHERY.

A M le Docteur FL. COSTE, Médecin des Hôpitaux

A MM les Docteurs :

TRIBOULET, GÉRARD-MARCHANT, HUARD,
TAMBAREAU, LEYDET

INTRODUCTION

Depuis longtemps, et surtout après les travaux de Liebig, les viandes ou légumes mise en boîtes et stérilisés par la chaleur, sont entrés dans l'alimentation. Toutefois la perfection n'est pas encore atteinte, et il n'est pas rare de trouver des conserves qui présentent des altérations dues à l'action de produits soufrés ou sulfureux sur le métal.

Il nous a paru intéressant sous l'inspiration de M. Piettre, Directeur des Laboratoires des Halles Centrales, d'aborder cette question.

Nous avons laissé de côté la partie bactériologique qui, depuis l'étude des salmonelloses et du botulisme a fait l'objet de très nombreux travaux.

Nous nous sommes limité à la question de la fermeture et du revêtement des boîtes. Dans ces dernières années en effet, le laquage qui a pris son origine en Amérique, tend à s'imposer. Il a paru intéressant de mettre cette méthode au point telle qu'elle est conçue actuellement.

HISTORIQUE

La stérilisation des viandes par la chaleur est certainement le procédé le plus sûr pour la conservation des produits alimentaires. C'est au français Appert (1) que revient l'honneur de cette découverte (1796).

Il eut l'idée de chauffer au bain-marie des substances

(1) François APPERT, pâtissier mort en 1840. A laissé un livre intitulé : *Art de conserver toutes les substances animales et végétales*, Paris, 1831. C'est en 1804 que fut fondée par lui la première fabrique de conserves à Massy près Paris. Cette industrie qui devait révolutionner l'alimentation est née d'un concours ouvert par le Ministère de la Marine afin de procurer aux marins de l'Etat une nourriture plus hygiénique que celle des viandes salées. Le prix fut décerné à Appert.

Mais les recherches d'Appert n'ont pas pour point de départ la marine. Avant cette époque, il avait l'idée d'améliorer les procédés de conservation connus et présentait déjà à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale des échantillons de divers produits alimentaires conservés par sa méthode depuis plus de 18 mois.

Le « Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale » a enregistré précieusement les procès verbaux des commissaires chargés par elle d'étudier les « conserves de fruits et de légumes présentées par M. Appert, à Massy près Paris » et grâce à eux nous pouvons suivre toute l'évolution de l'œuvre d'Appert.

En 1809, Bouriat, rapporteur de la Société d'Encouragement à l'Agriculture, écrit :

« Telle est notre manière de penser sur les substances conservées par M. Appert et soumises à notre examen qu'elles se sont trouvées toutes de bonne qualité, qu'on peut les employer sans aucune espèce d'inconvénient et que la Société doit des éloges à l'auteur pour avoir avancé à

alimentaires introduites dans des bocaux, qu'il ferma ensuite avec des bouchons de liège. Les résultats furent très variables. Une Commission présidée par Gay-Lussac fut nommée par l'Académie des Sciences afin de se prononcer sur la valeur de ce procédé. Sa conclusion fut des plus favorables. Mais Appert procédait d'une manière empirique et ne connaissait pas le mécanisme de la stérilisation qu'il venait d'inventer. A son époque on n'ignorait pas que la viande se conservait desséchée, refroidie au-dessous de 0, fumée et salée. Mais on ne soupçonnait pas la présence des germes répandus dans l'air à l'état de poussière (découverte de Pasteur). On n'avait aucune idée sur la putréfaction. Au moment où Appert annonçait sa découverte, la conservation des viandes était attribuée à l'absence d'oxygène. D'autre part l'oxygène *pur* est aussi un agent de conservation, car tous les êtres organisés meurent dans un milieu essentiellement composé d'oxygène.

Mais le meilleur agent de conservation est encore la

ce point l'art de conserver des substances végétales et animales. Nous nous plaisons ici à rendre hommage au zèle et au désintéressement qu'il a mis pour parvenir à son but ».

A Brest, le Rapporteur écrit au Préfet :

« On peut ajouter que le procédé de M. Appert pour la conservation des objets examinés est suivi de tous les succès qu'il avait promis ».

Il constate en outre que :

« Les substances alimentaires embarquées au nombre de 18 sur le *Stationnaire*, depuis le 2 décembre 1806, débarquées le 13 avril 1807 et examinées par la Commission *ad hoc*, sous la présidence du Commissaire des hôpitaux, ne se sont point altérées pendant leur séjour à bord et que l'état dans lequel on les a trouvées est celui qu'elles présentaient au premier examen fait au commencement du mois de décembre dernier ».

chaleur humide. En effet, il a été démontré plus récemment qu'aucun être vivant ne pouvait résister à une température de 110-120° en présence de la vapeur d'eau, l'albumine cellulaire étant coagulée (Pasteur).

L'idée de la conservation des aliments par la chaleur a été reprise par d'autres auteurs. Ainsi Collin (de Nantes) conseilla plus tard de substituer *les boîtes de fer blanc* aux bouteilles, ou pots en verre et en terre. La conservation dans les bouteilles exigeait une manipulation trop délicate (fragilité) et d'un découpage en morceaux trop menus (souvent peu appétissants) — ce qu'on évitait avec les boîtes en fer blanc. L'aliment à conserver introduit dans la boîte, on en soudait le couvercle. Ce dernier présentait un orifice par où s'échappait l'air et la vapeur pendant l'exposition de la boîte à la chaleur du bain-marie. La stérilisation terminée on faisait tomber quelques gouttes de soudure sur le couvercle de façon à fermer complètement l'orifice.

D'autres auteurs (Aberdeen et Fostier) proposaient d'élever la température au-dessus de 100° en mettant un sel dans le bain-marie. L'eau à l'intérieur de la boîte se mettant alors en ébullition en chassait l'air. Par contre lors du refroidissement après soudure complète, la condensation de la vapeur amenait un vide d'où par suite la pression extérieure déformait les boîtes. On pouvait d'ailleurs supprimer cet inconvénient en versant dans la boîte (immédiatement avant la soudure) du bouillon chaud qui servait en même temps d'assaisonnement.

De tout temps l'attention des fabricants de conserves

a été attirée sur la solidité des boîtes — qualité indispensable à une longue conservation. D'autres qualités sont pourtant nécessaires : la simplicité de fabrication et d'emploi, la légèreté, la pénétrabilité à la chaleur et — chose capitale — l'indifférence à l'action chimique du contenu.

Toutes ces conditions sont réalisées pour le mieux par la boîte en fer blanc étamé.

**Qualités et conditions nécessaires au métal
devant servir à la fabrication de tôles fines
destinées à produire le fer blanc**

En effet le métal employé pour la fabrication de tôles servant à produire du fer blanc doit satisfaire à des conditions physiques et chimiques bien déterminées. La qualité d'un métal dépendant de l'emploi auquel il est destiné, dans la fabrication des boîtes de conserves, le métal doit posséder des qualités de douceur et de malléabilité exceptionnelles. Nous savons que c'est par le travail d'emboutissage du fer blanc que l'on fabriquait ces boîtes ; or, l'emboutissage constitue un travail de déformation violent et brusque pratiqué au moyen de presses et de marteaux, travail qui, par écrouissage influe sur la limite élastique, donc sur les propriétés du métal et qui tend à déterminer des criques et des déchirures dans les parties déformées.

C'est pourquoi le métal destiné à produire des tôles fines noires doit posséder des qualités de résistance et de malléabilité très grandes. Et à ce point de vue les corps rentrant dans la composition de l'acier à part le fer évidemment jouent un grand rôle. Le métal doit surtout être totalement exempt d'oxyde de fer et il a été

démontré (Ledebur) qu'à une teneur de 0,100 le métal était inutilisable. Le lingot doit être coulé avec le plus grand soin sans pailles ni défauts superficiels. Les soufflures doivent être très près de la peau du lingot. La coulée en source est un palliatif, surtout pour les petits lingots : néanmoins les soufflures sont à redouter : car elles se remplissent de scories et au laminage l'on obtient un mauvais bidon graveleux et pailleux, ce qui donne des tôles couvertes d'échilles superficielles, donc inutilisables.

Le fer blanc destiné à produire des boîtes de conserves provient de l'étamage du fer noir, mais en outre ce même fer blanc doit avoir des qualités d'aspect spéciales, c'est-à-dire une surface lustrée aussi brillante que possible exempte de taches ou de défauts superficiels quelconques semblables à celle d'un miroir.

Le laminage à froid des feuilles plusieurs fois répété et une qualité d'étain aussi pur que possible sont les deux facteurs indispensables pour arriver à ce résultat.

Nous donnons ci-dessous la composition chimique de diverses marques que l'on peut employer :

Marques	Sn	Fe	Pb	Cu
—	—	—	—	—
Etain de Saxe	99,930	0,06	—	—
— de Schlagenwald ..	99,960	0,06	—	0,16
— Banca	99,990	0,01	—	—
— Anglais	99,760	—	0,02	—

Ces étains sont en effet tout à fait indiqués pour l'étamage du fer blanc. Ils sont ductibles, malléables, ne s'écrouissent pas, fusibles à 231°, peu attaquables par

l'eau salée, un peu plus par les acides faibles (acide acétique) avec lesquelles ils donnent des composés stanneux et stanniques. Il est à noter que le chlorure de sodium retarde cette dernière réaction. L'étain fin doit donc être commercialement pur.

D'ailleurs il existe une réglementation tolérant les soudures extérieures en plomb, mais exigeant la soudure intérieure en étain fin.

L'article 4 de l'arrêté du 28 juin 1912 dit :

§ 1 » Il est interdit de placer toutes boissons ou denrées servant à l'alimentation au contact direct des récipients, ustensils, appareils, étamés ou soudés avec l'étain contenant plus de 0,5 % de plomb ou plus de 1 p. 10.000 d'arsenic ou moins de 97 % d'étain dosé à l'état d'acide métastannique.

Toutefois est autorisé pour la soudure, faite à l'extérieur des récipients l'emploi d'alliages étain et plomb, mais à la condition que la pénétration de l'alliage plombifère à l'intérieur des dits récipients sous forme de bavures ne soit qu'accidentelle et ne résulte pas du mode même de fabrication.

§ 2 » Il est interdit de placer toutes boissons ou denrées servant à l'alimentation au contact de feuilles d'étain ne présentant pas les conditions de pureté énumérées au premier paragraphe du présent article ».

D'autre part le décret du 15 avril 1912 dit :

« Article 1^{er} : Il est interdit de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre toutes marchandises et denrées destinées à l'alimentation lorsqu'elles

ont été additionnées, soit pour leur conservation, soit pour leur coloration de produits chimiques ou de matières colorantes autres que ceux dont l'emploi est déclaré licite par des arrêtés pris de concert par les Ministres de l'Intérieur, de l'Agriculture et du Commerce et de l'Industrie, sur l'avis du Conseil Supérieur d'Hygiène publique de France et de l'Académie de Médecine.

Article 2 : Il est interdit d'employer de l'étain ne présentant pas les conditions de pureté fixées par arrêtés pris dans les formes prévues à l'article 1 ci-dessus :

1° Pour les enveloppes, emballages et récipients en contact direct avec les produits désignés à l'article précédent ;

2° Pour l'étamage et la soudure des boîtes métalliques de conserves.

Il est également interdit d'employer pour le sertissage des boîtes de conserves et le capsulage des récipients ou de mettre en contact direct avec toutes marchandises et denrées destinées à l'alimentation, des métaux ou matières autres que ceux dont l'emploi est déclaré licite par arrêté pris dans les formes prévues à l'article 1^{er} ci-dessus.

Article 3 : Il est interdit :

1° D'employer pour la peinture extérieure des boîtes de conserves des couleurs ou vernis contenant des éléments toxiques et susceptibles de se détacher par éclats au moment de l'ouverture des dites boîtes ;

2° D'employer pour le *vernissage intérieur des boîtes de conserves* des vernis contenant des éléments toxiques,

à l'exception des vernis qui ne sont pas attaquables à froid par l'acide nitrique concentré.

Article 4 : Il est interdit d'employer pour la préparation et la conservation des produits destinés à l'alimentation des récipients revêtus intérieurement d'un émail à base de plomb incomplètement vitrifié ».

Tous les fabricants — français et étrangers — doivent respecter ces règlements afin de pouvoir lancer leurs produits sur les marchés de notre territoire.

A ce sujet nous croyons utile d'attirer l'attention sur certaines tendances actuelles de l'industrie. L'étain fin coûte cher. L'industrie de l'étamage — toujours en progrès — arrive à appliquer le minimum d'étain par mètre carré de fer. Actuellement 60 gr. par m² paraissent suffisants. Pratiquement beaucoup de fabricants en emploient moins. L'épaisseur du fer blanc dépend beaucoup des fabricants. Mais l'armée exige une réglementation stricte.

Voici quelques chiffres :

0 mm. 31	pour les boîtes de 300 gr.
0 mm. 35	» » » 1 kgr.
0 mm. 50	» » » 3 kgr.

Une tolérance de 10 % en plus ou en moins est accordée.

La fabrication des boîtes proprement dites

La forme des boîtes peut se ramener à trois types :

- 1) Cylindrique ;
- 2) Parallélipédique (pour le petit poisson) ;
- 3) Tronc pyramidal (corned beef).

Quoi qu'il en soit toute boîte présente : un corps en fût et 2 fonds.

Nous décrirons une boîte cylindrique.

A. — Le soudage

Le corps cylindrique a ses bords :

1° Tantôt chevauchant sur la génératrice : ces bords sont soudés sur toute la hauteur de la boîte (soudage à plat) ;

2° Tantôt s'agrafant, soit en dedans, soit en dehors.

Dans ce cas la soudure est déposée dans la dépression linéaire adjacente au repli longitudinal. Elle ne pénètre pas à l'intérieur. Détail important. Car la soudure extérieure contient jusqu'à 66 % de plomb qui à l'intérieur peut être dissous par les acides du contenu de la boîte et absorbé ainsi par le consommateur (troubles saturnins surtout chez les mangeurs systématiques de con-

serve). D'autre part l'agrafage est plus solide que le soudage à plat.

B. — Le sertissage

Le fond de la boîte est « serti-trempé », en fabrication ou « serti contre-soudé ». La soudure du couvercle après remplissage est le point le plus difficile. En Amérique pour les conserves de corned-beef on a pratiqué le repliage suivi de trempage. Ce procédé est surtout excellent pour les viandes grasses et toutes conserves où le bouillon fait défaut. En France on pratique de préférence le sertissage : la boîte munie de son couvercle bien ajusté est poussée sous le pivot rotatif d'une sertisseuse à deux molettes de friction. Dans la 1^{re} *passé* a lieu le rabattement simultané du bord du couvercle et de l'épaule du corps de la boîte. La 2^e *passé* opère un roulé plus ou moins remonté qui dessine autour de la boîte un ourlet bien arrondi. L'étanchéité parfaite entre les replis du serti a été obtenue :

1^o Soit par interposition d'un joint en caoutchouc ;

2^o Soit par fusion d'une mince couche de soudure déposée préalablement sur le bombé supérieur du corps, à la suite du trempage ;

3^o Soit, enfin, par obturation de l'ourlet du serti à l'aide de soudure exécutée au fer ou par passage de la boîte sur un bain en fusion.

Le sertissage sur joint de caoutchouc est de beaucoup le plus employé. Il suffit largement pour les besoins de la consommation courante. Mais la durée de conser-

vation est tout de même assez limitée pour que ce mode de sertissage ne soit pas admis dans les conserves de l'Armée. En effet, malgré l'avantage qu'il présente de pouvoir facilement admettre immédiatement avant la fermeture les bouillons et jus complétant les conserves, la résistance du caoutchouc, diminuée déjà par la stérilisation, se trouve très affaiblie par l'attaque des liquides acides se trouvant à l'intérieur de la boîte ; de telle sorte que le caoutchouc privé de ses propriétés élastiques ne remplit plus le rôle demandé.

D'autre part nous savons que le minium entre dans la fabrication du caoutchouc. Ce composé plombique attaqué par les acides du bouillon passe à l'intérieur de la boîte (formation de sels toxiques).

Le serti-contre-soudé. — Il est sûrement le meilleur procédé de fermeture et l'Armée l'emploie dans la fabrication de ses conserves.

Il consiste, en même temps qu'on effectue le sertissage, à fondre la mince couche de soudure déposée sur le bord supérieur de la boîte de façon à unir intimement les replis du serti en une seule lame métallique. Ce procédé parfait quant aux garanties de conservation qu'il présente demande à être très surveillé lors de son application, car l'opération du sertissage contre soudage est très délicate.

L'obturation de l'ourlet du serti par passage de la boîte sur un bain de soudure en fusion demande une dépense plus grande en mélange étain-plomb. Par contre la soudure est plus solide, plus facile à exécuter et son rendement industriel plus grand.

C. — Le jutage

Les deux procédés « serti contre-soudé » et « serti-trempé » ont un inconvénient : la fermeture ne pouvant se faire en présence du liquide, il faut recourir au « jutage », pour introduire dans les boîtes contenant les produits solides, les bouillons ou graisses d'enrobage. C'est pourquoi on ménage au centre du couvercle une petite ouverture au sommet d'une élevure conique ou « téton ». C'est sur cette ouverture que l'on applique de petits appareils reliés d'une part à une pompe à vide et, d'autre part, à des réservoirs de bouillon, appareils qui, après avoir aspiré l'air de la boîte, facilitent l'admission des liquides.

Le « jutage par le vide » complète le contre-soudage mécanique ou le soudage après sertissage.

Inconvénients des conserves

Les conserves de viande — conserves qui nous intéressent surtout ici — posent des problèmes plus délicats que la fabrication des fruits et légumes. D'une part les albuminoïdes sont très sensibles à la chaleur et d'autre part résistent mal aux fermentations microbiennes qui les expose aux altérations putréfactives au cours de leur préparation, avant la mise en boîte et de la stérilisation définitive.

Les viandes convenablement préparées sont mises en boîtes et portées à la stérilisation dans les autoclaves à *125° pendant 1 h. 1/2 et 1 h. 45* suivant les dimensions des boîtes.

Au cours de ce chauffage certaines modifications chimiques se sont produites. On sait par expérience que les conserves de viande de l'Armée stérilisées à 120° excellentes à tout point de vue dégagent, après absorption de petites quantités d'hydrogène sulfuré, libéré au contact du suc gastrique. Des analyses ont été faites. Il a été démontré que 2 % du soufre des albumines est mis en liberté au moment de la stérilisation et que cette

quantité décroît avec l'abaissement de la température.

Le même fait se produit également pour l'ammoniac. Certaines boîtes chauffées sans ménagement présentent en effet une sensibilité aux réactifs alcalins en dégageant une forte quantité d'ammoniac. L'influence de la chaleur au-dessus de 100° se manifeste donc par :

1° La mise en liberté du soufre ;

2° Le dégagement d'ammoniac.

Ces deux produits suffisent à amener certains troubles dans la nutrition des individus qui en font un usage continu (troubles gastro-intestinaux).

Ainsi nous sommes amené à envisager les inconvénients que présente la consommation des conserves :

1° Le métal dissous par le bouillon ;

2° L'hydrogène sulfuré ;

3° L'ammoniac.

Nous allons maintenant envisager les moyens qui nous permettent sinon de supprimer ces inconvénients du moins de les atténuer.

Nous publions ci-dessous l'analyse d'un certain nombre de boîtes pratiquée au Laboratoire des conserves de l'Armée et que le sympathique directeur M. Bidault a bien voulu nous communiquer.

Pour chaque boîte l'analyse pratiquée en mars 1930 porte sur 100 gr. de produit, 80 gr. de viande et 20 gr. de bouillon.

Pour chacune des boîtes on a dosé l'étain et recherché le coefficient ammoniacal,

Années de fabrication	Sn	Coeff. NH ³
	—	—
1891.....	^{gr.} 0,052	43,6
1901.. ...	0,06	67,1
1906.....	0,058	55,8
1911.....	0,09	50,2
1916.....	0,07	39,6
1920.....	0,046	44,2
1925.....	0,021	39,8

Ces boîtes proviennent toutes de l'Armée, sont fabriquées inévitablement par des fournisseurs différents et sont de modèles également différents.

Logiquement on serait porté à croire que plus la boîte est vieille plus il y a d'étain dissous. Or il n'en est rien. L'examen de ce tableau le prouve. Il en est de même du coefficient ammoniacal. Mais pour ce dernier on peut conclure qu'il est en rapport non pas avec l'âge de la boîte mais avec le degré de température au moment de la stérilisation.

Il nous reste à étudier l'hydrogène sulfuré. L'industrie actuelle arrive dans l'étamage des boîtes — nous l'avons vu — à déposer une couche d'étain excessivement mince, aucune réglementation n'intervenant dans ce cas. Or il se trouve qu'à l'intérieur de la boîte en un point quelconque l'étain ayant disparu, le liquide tenant en dissolution de l'étain en état de sel devient un électrolyte. D'où mise en liberté d'hydrogène qui se combine avec le soufre des albuminoïdes, formant l'hydrogène sulfuré. Ce phénomène est certainement *une des sources* de production d'hydrogène sulfuré dans les boîtes.

Les moyens de remédier aux inconvénients des conserves

Donc en interposant un isolant (laquage ou vernissage) entre le métal et le contenu de la boîte.

1° On supprimerait la dissolution d'étain ;

2° On atténuerait la production d'hydrogène sulfuré.

La production de l'ammoniac étant intimement liée au degré de chauffage au moment de la stérilisation, il s'agirait de trouver la température minima à laquelle la boîte pourrait être stérilisée et de ne pas dépasser cette température.

Certaines boîtes de conserves laquées à l'intérieur présentent une résistance pratiquement indéfinie. Personnellement nous avons eu l'occasion d'examiner les boîtes vides, ouvertes depuis la guerre et dont l'intérieur était intact.

Laquage du vernissage

Les laques et vernis appliqués à l'intérieur des boîtes de conserves ne doivent évidemment pas contenir de métal lourd ni de matière colorante toxique.

Les vernis le plus habituellement employés sont à

base de gomme laque, sandaraque, et de térébenthine et ont comme véhicule l'alcool.

Voici d'après Margival deux formules de vernis pour fer blanc.

I. — Gomme laque	200 gr.
Sandaraque.	100 gr.
Térébenthine de Venise.	20 gr.

pour un litre d'alcool à 90°

II. — Gomme laque	150 gr.
Sandaraque.	80 gr.
Térébenthine de Venise.	20 gr.

pour un litre d'alcool à 90°

Ces laques ne contenant pas de métal lourd, ni de matière colorante toxique satisfont entièrement à la réglementation régissant leur emploi.

LA GOMME LAQUE est un mélange de cire et de résine produit par des insectes hindous, et très employée sous ses variétés en bâtons, en grains ou en écailles ; de teinte rougeâtre, elle peut être blanchie par un raffinage. Presque entière soluble dans l'alcool et l'acétate d'amyle.

LA SANDARAQUE est une résine tendre, récoltée après incision sur des thuyas algériens et marocains. Complètement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'amyle.

LA TÉRÉBENTHINE DE VENISE, en masses jaunâtres sirupeuses très épaisses, d'odeur aromatique, provient du gommage de conifères tyroliens. Ces produits sont excel-

lents à condition d'être employés purs ; or dans le commerce ils sont souvent falsifiés.

La gomme laque.

La gomme laque est falsifiée par une teneur inadmissible en colophanes-résines bon marché, cassantes qui restent dans l'alambic quand on extrait l'essence de térébenthine.

Pour la recherche qualitative de la colophane on se sert de la méthode de Wolff modifiée par Parry :

On dissout une pointe de couteau de l'échantillon dans 3 cm³ d'alcool puis on agite avec 3 cm³ de benzine. On remplit d'eau le tube à essai, à trois-quatre reprises, en retournant sans agiter. Après séparation de la couche de benzine, on fait passer celle-ci dans un autre tube et on agite avec quelques gouttes d'une solution à 3 % d'acétate de cuivre. En présence de colophane, la couche de benzine présente une belle couleur vert émeraude et la couche aqueuse est sensiblement incolore. L'observation de la couche de benzine après traitement à l'acétate de cuivre doit se faire après séparation complète des liquides ; on pourra d'ailleurs hâter cette séparation en ajoutant un peu d'eau.

D'autre part la falsification peut être reconnue par des essais de solubilité : On dissout, en chauffant légèrement environ 3 gr. de matière pulvérisé assez finement, dans 10 cm³ d'alcool. La dissolution doit être rapide. La même quantité doit se dissoudre à une température modérée dans 25 cm³ d'une solution de borax à 5 %, et ne pas se gélatiniser au refroidissement. La même

quantité de matière doit également se dissoudre dans 50 cm³ d'ammoniaque à 5 % ainsi que 25 cm³ de lessive de soude à 5 %.

Si la dissolution n'est pas complète, il y a grande vraisemblance que l'on est en face d'une falsification.

La sandaraque.

La sandaraque est surtout falsifiée au moyen de colophane, parfois aussi de dammar, résine tendre en petits morceaux cassants, solubles dans la benzine et l'essence de térébenthine. On peut déterminer la colophane par la méthode de Wolff-Parry décrite plus haut ou bien par la réaction de Storch-Morawski (1) ainsi que par l'augmentation de la solubilité dans l'éther de pétrole qui, pour la sandaraque pure, ne dépasse guère 10 %. Le dammar amène aussi une augmentation de la partie soluble dans l'éther de pétrole.

La térébenthine fine de Venise.

La térébenthine de Venise est falsifiée par des térébenthines ordinaires et par des produits artificiels. Pour ces deux buts, Hirschsohn a indiqué une réaction facile à exécuter. Cette réaction repose sur des différences

(1) 1° Un éclat de colophane, ou mieux quelques gouttes d'une solution dans l'éther de pétrole pas trop étendue, sont dissous dans 1 cm³ d'anhydride acétique, puis on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Il se produit une coloration violette passagère ;

2° Si à une solution de colophane dans l'éther de pétrole, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque ($D = 0,9$) la solution se gélatinise par formation d'un sel d'ammoniaque colloïdal.

d'attitude vis-à-vis de l'alcool et de l'ammoniaque. Mêlée à dix fois son poids d'ammoniaque ($d = 0,96$) la térébenthine fine ne s'y incorpore pas, le mélange devient laiteux au bain-marie. La térébenthine ordinaire donne un liquide légèrement laiteux, se transformant rapidement en gelée, et se clarifiant au bain-marie. La térébenthine artificielle donne d'abord au bain-marie une solution claire qui se trouble ensuite (les produits artificiels ne présentent pas tous ce phénomène).

CONCLUSIONS

De notre étude il résulte que :

1° Les principaux inconvénients des conserves viennent, d'une part, du degré de stérilisation dans l'étuve, d'où production d'ammoniac sensiblement proportionnelle à la hausse de température, d'où nécessité de trouver une température minime de stérilisation afin d'avoir le minimum de production d'ammoniac ;

2° D'autre part de la dissolution de l'étain et des levures accidentelles de plomb par les bouillons acides, il résulte une production de sels toxiques et la solution devenant électrolyte il y a dégagement d'hydrogène, qui, avec le soufre des albuminoïdes mis en liberté au moment de la stérilisation, forment l'hydrogène sulfuré. On peut obvier à cet inconvénient en pratiquant le laquage systématique des boîtes. Les laques ne doivent pas contenir de produits toxiques ;

3° Le laquage pratiqué déjà sur une grande échelle et qui a donné d'excellents résultats devrait entrer — vu

ses avantages — dans la législation de la fabrication des boîtes de conserves et faire l'objet d'un arrêté au même titre que les soudures de plomb et d'étain fin ont fait l'objet de celui du 28 juin 1912.

Vu, le Doyen
BALTHAZARD

Vu, le Président de la thèse
TANON

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLÉTY

BIBLIOGRAPHIE

APPERT. — L'art de conserver toutes les substances animales et végétales (1831).

BALTHAZARD. — Intoxication par l'hydrogène sulfuré (Roger, Vidal, Teissier, *Traité de médecine*, Paris, 1922).

BALLAND. — Les aliments (Paris).

BIDAULT. — Conservation de la viande et du poisson, Paris, 1920.

BONNET. — Précis d'analyse microscopique des denrées alimentaires, Paris.

BRETEAU. — Guide pratique des falsifications et altérations alimentaires, Paris.

Bulletins de la Société d'Hygiène.

Bulletins de la Société d'Hygiène alimentaire de l'Alimentation rationnelle.

COFFIGNIER. — Couleurs et vernis, Paris, 1921.

CHEVALLIER-APPERT. — Rapports sur les conserves de viandes, poissons, légumes et fruits à l'Exposition Universelle et Internationale de Bruxelles en 1910.

GEORGEOT. — Fabrication du fer blanc.

GULLIN. — Analyses alimentaires, Paris, 1923.

F. MARGIVAL. — Laques et vernis, Paris, 1928.

« La Nature ».

OGIER et KOHN-ABREST. — Traité de Chimie toxicologique, Paris.

P. PETIT. — Les industries de l'alimentation, Paris.

M. PIETTRE. — Inspection des viandes, 2 volumes, Paris, 1921.

Marcel PINARD. — Intoxications par l'étain (Roger, Vidal, Teissier, *Traité de médecine*, 1922, Paris).

ROLET. — Les conserves de légumes et de viande.

ROUSSET. — Conserves alimentaires, Paris, 1925.

« Scientific American ».

SACQUÉPÉE. — Intoxications alimentaires (*in* Roger, Vidal, Teissier, *loco citato*).

HANS WOLFF. — Manuel de Laboratoire pour l'Industrie des vernis et couleurs, Paris, 1926.

1931. Saint-Amand (Cher). - Imp. A. CLERC

